



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q80771

Takeo OHSAKA, et al.

Appln. No.: 10/810,701

Group Art Unit: Unknown

Confirmation No.: 9046

Examiner: Unknown

Filed: March 29, 2004

For: METHOD FOR THE ELECTROLYTIC SYNTHESIS OF PERACETIC ACID AND
STERILIZING-CLEANING METHOD AND APPARATUS

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to
priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to
acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

Mark Boland
Registration No. 32,197

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2003-095501

Date: August 5, 2004

Filing Date: March 29, 2004

Application No. 10/810,701

Mark Boland 202-293-7060

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 3月31日

出願番号
Application Number: 特願2003-095501
[ST. 10/C]: [JP 2003-095501]

出願人
Applicant(s): ベルメレック電極株式会社
財団法人理工学振興会

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2004年 4月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 03063

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 A61L 02/20

【発明の名称】 過酢酸の電解合成方法及び殺菌洗浄方法及び装置

【請求項の数】 5

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都町田市金森 1 7 9 3 - 5 3 1

 【氏名】 大坂 武男

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県藤沢市遠藤 2 0 2 3 番 1 5 ペルメレック電極
株式会社内

 【氏名】 マドゥー スーダン シャハ

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県藤沢市遠藤 2 0 2 3 番 1 5 ペルメレック電極
株式会社内

 【氏名】 宇野 雅晴

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県藤沢市遠藤 2 0 2 3 番 1 5 ペルメレック電極
株式会社内

 【氏名】 錦 善則

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県藤沢市遠藤 2 0 2 3 番 1 5 ペルメレック電極
株式会社内

 【氏名】 古田 常人

【特許出願人】

【識別番号】 390014579
【氏名又は名称】 ペルメレック電極株式会社
【代表者】 横山 滋充

【特許出願人】

【識別番号】 899000013
【氏名又は名称】 財団法人 理工学振興会

【代理人】

【識別番号】 100086726
【弁理士】
【氏名又は名称】 森 浩之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 016517
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9715257
【包括委任状番号】 0015138

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 過酢酸の電解合成方法及び殺菌洗浄方法及び装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 過酸化水素水溶液を使用して被洗浄物を殺菌洗浄する方法において、酢酸及び／又は酢酸塩と酸素含有ガスを原料として電解合成した過酢酸を含有する過酸化水素水溶液を使用して前記被洗浄物を殺菌洗浄することを特徴とする方法。

【請求項 2】 被洗浄物の殺菌洗浄後の過酸化水素水溶液を、電解合成に再利用するようにした請求項 1 に記載の過酸化水素による殺菌洗浄方法。

【請求項 3】 酢酸及び／又は酢酸塩と酸素含有ガスを供給しながら電解を行って、陰極で過酢酸と過酸化水素を含有する水溶液を合成する電解セル、該電解セルで製造された水溶液を被洗浄物に接触させるための殺菌洗浄チャンバー、該チャンバーの下流側に存在し、前記殺菌洗浄チャンバーからの過酢酸－過酸化水素を有する過酸化水素水溶液を濾過して該水溶液中の生物死骸を除去するためのフィルター、及び該フィルターで濾過された過酸化水素水溶液を前記電解セルへ循環させる手段を含んで成ることを特徴とする過酸化水素による殺菌洗浄装置。

【請求項 4】 循環ライン中に過酸化水素水溶液中の過酢酸濃度を測定するセンサーを設置した請求項 3 に記載の殺菌洗浄装置。

【請求項 5】 酢酸及び／又は酢酸塩と酸素含有ガスを原料として過酢酸を固体酸触媒を使用して電解合成することを特徴とする過酢酸の電解合成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、過酢酸の電解合成方法、及びこの過酢酸を使用して被洗浄物を殺菌処理する方法及び装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

過酸化水素や過酢酸などの過酸化水素含有水による清涼飲料水やビールなどの容器の殺菌洗浄、内視鏡などの医療器具の消毒は、有効塩素による殺菌洗浄と比較

してトリハロメタンなどの発生がなく、万一残留した場合も毒性が低いため、安全性及び環境適合性に優れた方法として汎用されている。通常は濃厚な過酢酸溶液を工場に搬送し、これを希釈して殺菌洗浄用として使用される。

過酢酸は芽胞を含むすべての微生物に有効な消毒液である。0.2%過酢酸水溶液はグルタラルより短時間で芽胞を死滅させることができる。有機物の存在下でも失活が少なく、低温でも芽胞に対して効果があり、pHが低いほど殺菌力が向上する。2000ppm以上の溶液では、常温5分間の接触で滅菌できる能力を有する。

【0003】

過酸化水素もグルタラルにほぼ匹敵する殺菌効果と抗微生物性を持ち、欧米においては6%以上の安定化過酸化水素が内視鏡など医療用器具の消毒に利用されている。

殺菌使用後の過酸化水素含有水を排水として放流するためには、生物処理槽でTOC値を下げる必要がある。つまり過酸化水素が残留すると、その酸化力により活性汚泥を死滅させる危険があり、これを回避するために過酸化水素の分解が必要なのである。この分解のためには、各種還元剤の使用が不可欠でコスト上昇に繋がっている。

【0004】

従来の過酸化物を使用する被洗浄物の殺菌洗浄方法の一例を図3に基づいて説明する。

この従来例では、薬液貯蔵タンク1に過酢酸や過酸化水素等の過酸化物を供給して水溶液として貯蔵しておく。ついで第1循環ポンプ2を使用して薬液貯蔵タンク1内の水溶液を加熱装置3を通して加熱した後、殺菌洗浄対象の被洗浄物4を収容した殺菌洗浄チャンバー5内に供給しかつ前記被洗浄物4にノズル6を使用して噴霧する。

殺菌洗浄後の過酸化物水溶液は、その一部を前記薬液貯蔵タンク1に循環して再利用を行う。

又前記殺菌洗浄チャンバー5は、還元剤タンク7に供給ポンプ8を介して接続された還元処理タンク9にも接続され、薬液貯蔵タンク1に循環しない過酸化物

水溶液が導出される。この還元処理タンク 9 では前記過酸化物水溶液中の過酢酸や過酸化水素が還元剤で分解される。分解処理された水溶液は第 2 循環ポンプ 10 で生物処理タンク 11 に循環され、T O C を低減させた清澄な水溶液となった後に、放流用ポンプ 12 により河川等に放流される。

【0005】

この従来法による被洗浄物の殺菌洗浄法では、例えば濃厚な過酢酸溶液（約 6 %）を工場に搬送し、この濃厚溶液を希釈（20～3500ppmまで）して循環使用し（図 3 の薬液貯蔵タンク 1 →加熱装置 3 →殺菌洗浄チャンバー 5 →薬液貯蔵タンク 1）、一定期間使用後に廃棄する。

この廃棄の際には、殺菌洗浄チャンバー 5 内の過酸化物水溶液を還元処理タンク 9 に導き、残留している過酸化物を還元剤と反応させて中和分解する。その後生物処理タンクに送り、T O C 値を低減後、放流する。

【0006】

【特許文献 1】

特開2001-70412公報

【特許文献 2】

特開2002-307081公報

【特許文献 3】

特表2003-506120公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

この方法の実施には広大な敷地を必要とし、又莫大な処理費用が掛かる。更に原料となる濃厚な過酢酸溶液を外部から搬送するため、濃厚な過酢酸溶液の保管あるいは貯蔵の手間が必要で、安全な方法ではない。又過酢酸の自然分解を防止するために安定化剤の添加が必要になるといった欠点もあった。

過酢酸及び過酸化水素から成る組成物の水溶液を用いる医療用滅菌方法が特許文献 1 に開示されているが、オンサイトでの殺菌剤の合成方法は開示していない。更に特許文献 2 は、過酸化物分解に活性炭を用いること、イオン交換樹脂で有機物を回収できること、死骸の分離に N F（ナノフィルター）、R O（逆浸透膜

）及びMF（メンブレンフィルター）などを用いることで、いままで廃水となっていた処理後の殺菌水を回収して利用できることを開示しているが、酢酸は回収しても廃棄するしかなく、根本的な課題が残されている。

【0008】

オンサイトによる殺菌水製造装置として、電解酸性水が最近話題になっている。この電解酸性水は、殺菌能を有する消毒水として厚生労働省より認可され（厚生労働省告示第二百十二号、平成14年6月10日）、病院、食品工場の衛生管理水として汎用されつつあり、レジオネラ菌に対しても殺菌効果があることが報告されている。しかしながらこれらの電解酸性水は主に次亜塩素酸系の殺菌剤であり、常用には問題があり、安全性に疑問が残されている。

殺菌剤として優れた特性を有する過酢酸は、工業的には約100～200℃で活性化させた酸素によりアセトアルデヒドを酸化させて合成される。しかし高温操作が必要で、オンサイト化が困難である。

【0009】

この他に、過酸化水素と酢酸又は無水酢酸を酸触媒の存在下で反応させると過酢酸が合成できることも知られている。しかしこの方法は酸触媒として硫酸を使用し、この硫酸が生成物と分離しにくいいため、オンサイト化した際の安全性が懸念される。

この方法を改善し、分離特性、安定性及び反応効率等の観点から適切な固体触媒が見出されており、これにより生成物との分離が容易になり、安全性も向上している。しかしこの方法ではオンサイトで過酢酸を合成できるものの、過酸化水素を貯蔵しておく必要があり、簡便な殺菌処理システムにはなり得ない。

【0010】

これらの欠点を解消する目的で、過酢酸を電解合成する方法が特許文献3に記載されている。この方法は酸素ガスを電解して過酸化物種（例えば、過酸化物イオン、過酸化物ラジカル、もしくは過酸化水素）を得て、この過酸化物種と過酢酸前駆体であるアセチルサリチル酸等を反応させて過酢酸を得るものである。しかしながらこの方法では、過酢酸前駆体として高価なアセチルサリチル酸等を使用し、かつ一旦過酸化物種を電解合成してこれを前記過酢酸前駆体と反応させ、

これにより過酢酸を合成しているため、工程が長く、経済的な電解合成とは言い難い。

従って本発明は、より簡便な手法で高い殺菌洗浄能力を有する過酢酸を含有する水溶液を電解合成する方法、特にオンサイト電解合成する方法を提供し、更に電解合成された過酢酸を利用して効率的な殺菌洗浄を行うための方法及び装置を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明は、第1に、過酸化物水溶液を使用して被洗浄物を殺菌洗浄する方法において、酢酸及び／又は酢酸塩と酸素含有ガスを原料として電解合成した過酢酸を含有する過酸化物水溶液を使用して前記被洗浄物を殺菌洗浄することを特徴とする方法であり、第2に、酢酸及び／又は酢酸塩と酸素含有ガスを供給しながら電解を行って、陰極で過酢酸と過酸化水素を含有する水溶液を合成する電解セル、該電解セルで製造された水溶液を被洗浄物に接触させるための殺菌洗浄チャンバー、該チャンバーの下流側に存在し、前記殺菌洗浄チャンバーからの過酢酸－過酸化水素を有する過酸化物水溶液を濾過して該水溶液中の生物死骸を除去するためのフィルター、及び該フィルターで濾過された過酸化物水溶液を前記電解セルへ循環させる手段を含んで成ることを特徴とする過酸化物による殺菌洗浄装置であり、第3に酢酸及び／又は酢酸塩と酸素含有ガスを原料として過酢酸を固体酸触媒を使用して電解合成することを特徴とする過酢酸の電解合成方法である。

【0012】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明者らは、前述した従来技術の高価な原料を使用し、かつ2段階の電解合成による方法とは異なり、安価な原料と1段階で過酢酸を電解合成できることを確認した。更に得られた過酢酸を必要に応じて過酸化水素とともに、被洗浄物を殺菌洗浄することにより高効率で前記被洗浄物の殺菌洗浄が行えること見出した。

つまり過酸化水素は酸素の電解還元で効率良く電解合成できることは知られていたが、酢酸を原料として電解したところ、この場合にも過酸化水素が合成でき

ることを見出した。そして酢酸と電解合成された過酸化水素の混合溶液を、従来の固体酸触媒と接触させたところ、過酢酸が合成できることを確認した。

【0013】

次いでこれらの知見を基にして、これまで報告されていなかった過酢酸自体の電解合成が可能であるかを検討した。この電解合成が可能であれば、効率良くかつ濃度制御を行いながら過酢酸が合成できることになる。

電解セル内に固体酸を充填し、酢酸を原料としかつ酸素含有ガスを供給しながら電解を行ったところ、過酢酸と過酸化水素を同時に合成できることが確認できた。

【0014】

本発明で使用可能な電解セルでの酸素還元反応では、活性な電極表面、或いは近傍にしか存在しない活性種による反応、直接的な電解反応、及び過酸化水素などの比較的安定な化学種との間接的反応により過酢酸を合成させる。

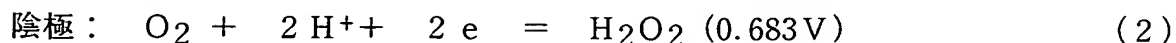
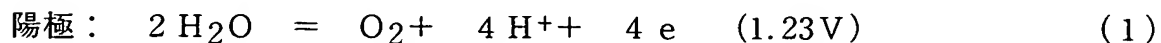
陽極及び陰極での主反応は式（１）及び（２）の通りである。陰極は酸素の還元を容易に進行させられるガス拡散電極を使用することが好ましく、電解還元により生じる O_2^- 或いは表面に生成した活性な酸素吸着種 O^* と反応して式（３）のように電極上での直接的酸化反応が進行すると推定される。又式（４）に示す通り、溶液中で過酸化水素と反応し合成される分もあると考えられる。

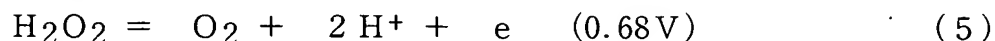
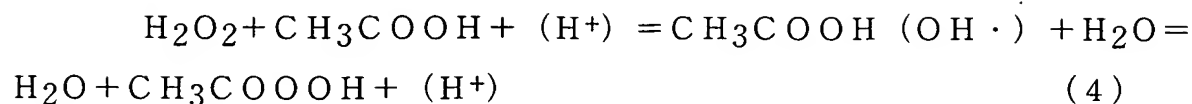
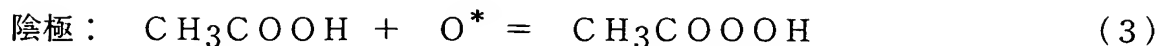
【0015】

固体酸触媒の存在下では、式（４）の反応は平衡的に進行し、プロトン供与により過酸化水素の酸素原子同士の結合が切断され、一方の OH ラジカルがプロトンと反応して水になり、他方は酢酸と反応して過酢酸となる。

更に陰極液と陽極液を分離していない場合、陰極で発生した過酸化水素は活性を有するため、式（５）に示すように陽極で容易に分解される。その結果、生成する電解液には原料である酢酸或いは酢酸塩と過酢酸を含み、過酸化水素を僅かしか含まない水溶液を得ることができる。

【0016】





【0017】

本発明で使用可能な触媒は酸触媒であり、固体のプロトン酸は分離のしやすさの観点から実用性に優れているといえる。プロトン酸の例として、スルホン樹脂が挙げられ、種々の商品名で市販されているスルホン樹脂、例えばAMBERLYST (商品名)、DOWEX (商品名) のような樹脂ポリマーのビーズや顆粒を利用できる。前記樹脂は例えば官能基としてスルホン基を有するポリスチレンージビニルベンゼン骨格から構成される。しかしスチレン骨格は生成する過酢酸や過酸化水素により分解しやすいため、安価ではあるが長期の使用には耐え得ない欠点がある。

【0018】

前記樹脂ポリマーに代わり得る化学的耐性に優れた樹脂として、イオン交換基としてスルホン基を有するフッ素樹脂 [例えば市販品である商品名ナフィオン (Nafion)] を挙げることができる。ナフィオンはテトラフルロエチレンとペルフルオロ[2-(フルオロスルホニルエトキシ)ープロピル]ビニルエーテルのコポリマーとして製造される。

この樹脂は0.01~3mmの直径を有する粉末や粒子の形態を採ることが好ましい。固体酸としての活性と化学的安定性の点で、ナフィオンは特に有望である。おそらくナフィオンの骨格であるフッ素化カーボン樹脂は活性酸素や生成した過酢酸に対して化学的に不活性であり、分解が殆ど進行しないためと推測できる。

一方有機-無機複合体触媒も利用可能であり、例えばナフィオン-シリカ複合体を調製出来る。

【0019】

固体酸として使用可能なイオン交換能を有する触媒材料として、前記のような市販のイオン交換樹脂粒子の他に、炭化水素系樹脂として、スチレン系、アクリル酸系及び芳香族重合系などがある。耐食性の面からはフッ素化樹脂系が望まし

い。又適当な多孔性支持部材にイオン交換能を有する成分を形成することも可能である。

材料の空隙率は、液の均一な分散と抵抗率への考慮から20～90%が好ましく、材料粒子のサイズは0.1～10mmが好ましい。添加する固体酸は多量であるほど高濃度の生成物を短時間で得ることができるが、実際には装置コストの制約上限界があり、実用的には触媒体積は原料溶液体積の2分の1～10分の1が好ましい。

【0020】

活性酸素と酢酸の反応を促進し、又過酸化水素生成に適する酸素ガス陰極用の触媒としては白金族金属或いはそれらの酸化物又は黒鉛や導電性ダイヤモンド等のカーボン、又はポリアニリンやチオール（SH基含有有機物）を使用できる。これらの触媒はそのまま板状として用いるか、ステンレス、ジルコニウム、銀、カーボン等の耐食性を有する板、金網、粉末焼結体、金属繊維焼結体上に、熱分解法、樹脂による固着法、複合めっきなどにより1～1000 g/m²となるように形成させる。

陰極給電体としては、カーボン、ニッケル、チタンなどの金属、これらの合金や酸化物が使用できる。反応生成ガスや液の供給及び除去を速やかに行うために疎水性や親水性の材料を分散担持することが好ましい。疎水性シートを陽極と反対側の陰極裏面に形成すると、反応面へのガス供給が制御でき効果的である。

【0021】

陰極への酸素の供給量は、理論値の1.1～10倍程度が良く、原料の酸素含有ガスとして空気、空気を分離濃縮した酸素富化空気、市販のボンベに詰めた酸素ガス等が使用できる。酸素含有ガスは電極裏面にガス室が存在する場合にはそのガス室に供給するが、供給前の電解液に吹き込み吸収させておいても良い。

陽極触媒としては、酸化鉛、酸化スズ、白金、DSA、鉄、黒鉛、導電性ダイヤモンドなどがあり、これらの触媒はそのまま板状として用いるか、チタン、ニオブ或いはタンタル等の耐食性を有する板、金網、粉末焼結体、金属繊維焼結体上に、熱分解法、樹脂による固着法、複合めっき、CVDなどにより1～500 g/m²となるように形成させる。

電極基体として使用し得る材料は、長寿命の観点と処理表面への汚染が起きな

いように耐食性を有することが必要であり、陽極給電体としてはチタン等の弁金属やその合金の使用が望ましい。

【0022】

通常の陽極反応は酸素発生であるが、本発明では陽極の種類や電解条件を調節して過酢酸の生成量を増大させるようにする。又陽極触媒を適宜選択することにより、回収した酢酸水溶液中の有機物を無機化（二酸化炭素、炭酸イオン）に分解する酸化反応も進行し、循環水の水質維持に寄与できる。

隔膜により電解セルを陽極室と陰極室に区画すると、陽極及び陰極で生成した各イオンが対極で消費されるのを防止して電解反応で生成した活性な物質を安定に維持するとともに、液の電導度が低い場合でも電解を速やかに進行させる機能を有する。使用可能な隔膜の例として中性隔膜やイオン交換膜がある。イオン交換膜はフッ素樹脂系、炭化水素樹脂系のいずれでも良いが、耐食性の面から前者が好ましい。

一方隔膜を装着せずに電解を行い、陽極で生成した過酸化水素を選択的に酸化分解して過酢酸と過酸化水素の濃度比を調節することも可能である。

【0023】

電解条件のうち、温度は高い方が反応速度は増加し短時間で平衡に達するが、分解速度も増大するため、適正な温度範囲として、室温より高く60℃より低く制御することが望ましい。又電流密度は0.1～100A/dm²であることが好ましい。電極間距離は抵抗損失を低下させるためになるべく小さくすることが好ましいが、水供給の際のポンプの圧力損失を小さくし、圧力分布を均一に保つため、1～50mmとすることが望ましい。

生成する過酸化水素と過酢酸の濃度は、水量と電流密度を調節することにより、50000ppm（5重量%）まで制御可能である。この濃度調節は触媒の異なる陽陰極を組み合わせることで行っても良い。

反応効率を向上させるためには、電解液を酸性に、つまりpH2～6に適切に制御維持することが好ましい。酸性であれば、原水として水道水を使用する場合でも、水道水中に含まれるCaイオンやMgイオンがそれらの水酸化物や炭酸化合物が陰極上に析出しないため、好都合である。

【 0 0 2 4 】

原料水の供給速度を遅くし、接触時間を掛ければ理論的には平衡値になるまで過酢酸の合成反応を進行させることが可能であるが、実用的な時間範囲での連続的に合成を行うことが望ましく、生成物には原料が多く残留することになる。本発明では原料として酢酸や酢酸塩を使用するが、これらの濃度を高くするほど過酢酸の生成速度は増大する。しかし生成する過酢酸や過酸化水素の取扱いの安全性を考慮して、原料水溶液中の過酢酸及び過酸化水素の濃度はいずれも 5 % 以下であることが好ましい。循環使用する殺菌洗浄水中の濃度範囲は、原料酢酸：100～10000ppm、過酢酸：10～4000ppm、過酸化水素10～5000ppmが好ましい。

【 0 0 2 5 】

電解セル材料としては、耐久性及び過酸化水素の安定性確保の観点から、ガラスライニング材料、カーボン、耐食性の優れたチタンやステンレス、P T F E樹脂などが好ましく使用できる。

本発明で使用する原料は、遊離の酢酸の他に、酢酸ナトリウムや酢酸カリウム等の酢酸塩も含む。又本発明の殺菌洗浄方法による洗浄対象は特に限定されないが、清涼飲料水やビールなどの容器、内視鏡などの医療器具などが含まれる。

【 0 0 2 6 】

【発明の実施の形態】

次に添付図面に基づいて本発明方法による過酸化物による殺菌洗浄の一実施形態を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【 0 0 2 7 】

図 1 は、本発明方法の過酸化物による殺菌洗浄方法の一実施形態を示す概略図、図 2 は図 1 で使用している電解セルの概略縦断面図である。

この実施形態では、過酢酸を電解セルで合成するとともに、被洗浄物を殺菌洗浄した後の過酸化物水溶液を前記電解セルに循環して再利用を行うようにしている。

【 0 0 2 8 】

図 1 の電解セル21は、図 2 に示すように、エキスパンドメッシュ等から成る陽極41、シート状の酸素ガス陰極42及び陽極室と陰極室を区画する隔膜43を有し、

酸素ガス陰極42と隔膜41間の陰極溶液室にはナフィオン樹脂等の固体酸触媒粒子44又は繊維状の触媒材料が充填され、極間距離は1～50mm程度に維持されている。図2中、45は陽極ガス出口、46は陰極液入口、47は陰極液出口である。

この電解セル21には、P S A方式で高純度酸素を調製する酸素供給装置22から酸素ガスが、また貯留タンク23から酢酸が補充された過酢酸溶液又は過酸化水素の混合溶液が供給され、電解セル21内で前記酢酸から過酢酸と過酸化水素が生成する。この過酢酸－過酸化水素を含む殺菌洗浄水（過酸化水素溶液）は、濃度センサー24で過酢酸及び過酸化水素の濃度が検出された後、加熱装置25で加熱される。

【0029】

濃度検出後に、前記殺菌洗浄水は殺菌洗浄対象の被洗浄物26を収容した殺菌洗浄チャンバー27内に供給されかつ前記被洗浄物26にノズル28を使用して噴霧される。殺菌洗浄後の殺菌洗浄水は、第1循環ポンプ29により殺菌洗浄チャンバー27から分解物除去フィルター30に導かれ、このフィルターにより生物の死骸や他の不純物が除去される。その後殺菌洗浄水は前記貯留タンク23に貯留され、必要に応じて消費された酢酸を補充した後、第2循環ポンプ31により前記電解セル21へ循環させ、再利用を行う。

本実施形態では、従来は放流していた過酢酸を含有する殺菌洗浄水を電解セルに循環して再利用しているため、放流による生活環境の悪化が防止できるとともに、安価な酢酸や酢酸塩から過酢酸を合成でき、更にT O C値の低減等が不要になるため、経済的な殺菌洗浄が可能になる。

【0030】

次に本発明に係る過酸化水素による殺菌洗浄方法に関する実施例を記載するが、これらは本発明を限定するものではない。

【0031】

[実施例1]

酸化イリジウムを熱分解法により、チタン多孔板上に10 g / m²となるように被覆し陽極とした。触媒として黒鉛粉末（東海カーボン株式会社製、T G P - 2）をP T F E樹脂と混練し、芯材であるカーボクロス（ゾルテック社製、P W

B-3) 上に塗布し、330℃で焼成して0.5mm厚のシートを作製し、酸素ガス陰極とした。隔膜にはイオン交換膜ナフィオン（商品名）117（デュポン社製）を使用し、この隔膜と酸素ガス陰極間の距離は5mmとし、この間（ガス室）にナフィオン樹脂（デュポン社製NR-50）を充填した。イオン交換膜-陽極間は0mmとし、電解有効面積が100cm²である電解セルを構成した。

温度を25℃とし、空気をガス室に毎分200ml、セルの陽極室及び陰極室にそれぞれ酢酸水溶液（0.1M、CH₃COOH、6400ppm、pH3.5）を毎分10mlで供給しながら、10Aの電流を流したところ、セル電圧は8Vであった。陰極出口液の過酸化水素濃度をKMnO₄滴定により、過酢酸の濃度をHPLC液体クロマトグラフ装置によりそれぞれ測定したところ、240ppmの過酢酸と1200ppmの過酸化水素が得られたことが分かった。

【0032】

[実施例2]

隔膜であるイオン交換膜を除去した無隔膜型の電解セルとしたこと以外は実施例1と同様にして電解を行ったところ、セル電圧は8Vであった。陰極室出口で、220ppmの過酢酸と100ppmの過酸化水素が得られた。

【0033】

[実施例3]

酸素ガス陰極の触媒として、白金0.5mg/cm²を有する黒鉛粉末を用いたこと以外は、実施例1と同様にして電解を行ったところ、セル電圧は7.5Vであった。陰極出口液の過酸化水素濃度をKMnO₄滴定により、過酢酸の濃度をHPLC液体クロマトグラフ装置によりそれぞれ測定したところ、600ppmの過酸化水素と800ppmの過酢酸が得られた。

【0034】

[実施例4]

電流値を20Aとし、空気をガス室に毎分500ml供給したこと以外は、実施例1と同様にして電解を行ったところ、セル電圧は7.5Vであった。陰極室出口で、300ppmの過酸化水素と800ppmの過酢酸が得られた。実施例1と実施例4の比較から電流密度により過酸化水素と過酢酸の濃度比を調節できることを示している。

【0035】

[実施例 5]

実施例 1 の電解セルを用いて図 1 に示した循環ラインを組み立てた（濃度センサーは設置しなかった）。実施例 1 で得られた濃度の過酸化水素と過酢酸を有する過酸化物水溶液を、殺菌洗浄チャンバー内の被洗浄物に 1 分間接触させた後、回収した。回収した過酸化物水溶液は約 1000 個/ml の死滅した菌を含んでいたが、その後 UF フィルターを通過させたところ、菌数はゼロになった。

【0036】

[実施例 6]

実施例 1 で得られた陰極出口液を 2 倍に希釈して過酢酸及び過酸化水素の濃度を半減させた（120ppm の過酢酸と 600ppm の過酸化水素）。この希釈水を実施例 1 の電解セルに供給して電解したところ、陰極出口液の過酢酸と過酸化水素の濃度は過酢酸が約 240ppm、過酸化水素が約 1200ppm で循環前の値と等しかった。このことは過酸化物水溶液が循環可能であることを示している。

【0037】

[実施例 7]

実施例 1 の電解セルを用いて図 1 に示した濃度センサーを含む循環ラインを組み立て、濃度センサーで過酢酸の濃度を検出しながら電解セルの電流値を変動させ、濃度センサーにおける過酢酸濃度をほぼ一定に維持しながら 1000 時間連続稼動させたところ、殺菌洗浄チャンバーに送られる殺菌洗浄水中の過酢酸濃度を 250～300ppm に保つことができた。

【0038】

【発明の効果】

本発明は、過酸化物水溶液を使用して被洗浄物を殺菌洗浄する方法において、酢酸及び／又は酢酸塩と酸素含有ガスを原料として電解合成した過酢酸を含有する過酸化物水溶液を使用して前記被洗浄物を殺菌洗浄することを特徴とする方法である。

本発明方法では、安価な酢酸や酢酸塩から過酢酸を合成でき、この過酢酸を含有する殺菌洗浄水で飲料容器等を効率良く殺菌洗浄できる。

【0039】

又殺菌洗浄後の殺菌洗浄水を電解セルに循環させると、従来は放流していた過酢酸を含有する殺菌洗浄水を電解セルに循環して再利用しているため、放流による生活環境の悪化が防止できるとともに、TOC値の低減等が不要になるため、経済的な殺菌洗浄が可能になる。

更に生物の死骸等の不純物を濾過するフィルターを設置した本発明装置では、電解セルへ循環する過酸化水溶液の純度が更に向上し、電解効率が上昇しかつ不純物に起因する電解セルのトラブルを防止できる。

【0040】

又循環ラインに濃度センサーを設置しておくと、過酢酸濃度を継続的に測定し、測定値の大小に応じて電解セルへの給電量を調節して過酢酸濃度を一定範囲に維持して所望の殺菌洗浄効果を得ることができる。

更に本発明方法では、過酢酸を安価な酢酸や酢酸塩を原料にして簡単に電解合成でき、過酢酸の製造方法として画期的なものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明方法の過酸化物による殺菌洗浄方法の一実施形態を示す概略図。

【図2】

図1の電解セルの概略縦断面図。

【図3】

従来の過酸化物による殺菌洗浄方法の一実施形態を示す概略図。

【符号の説明】

- 21 電解セル
- 22 酸素供給装置
- 23 貯留タンク
- 25 濃度センサー
- 26 被洗浄物
- 27 洗浄チャンバー
- 28 ノズル

30 分解物除去フィルター

41 陽極

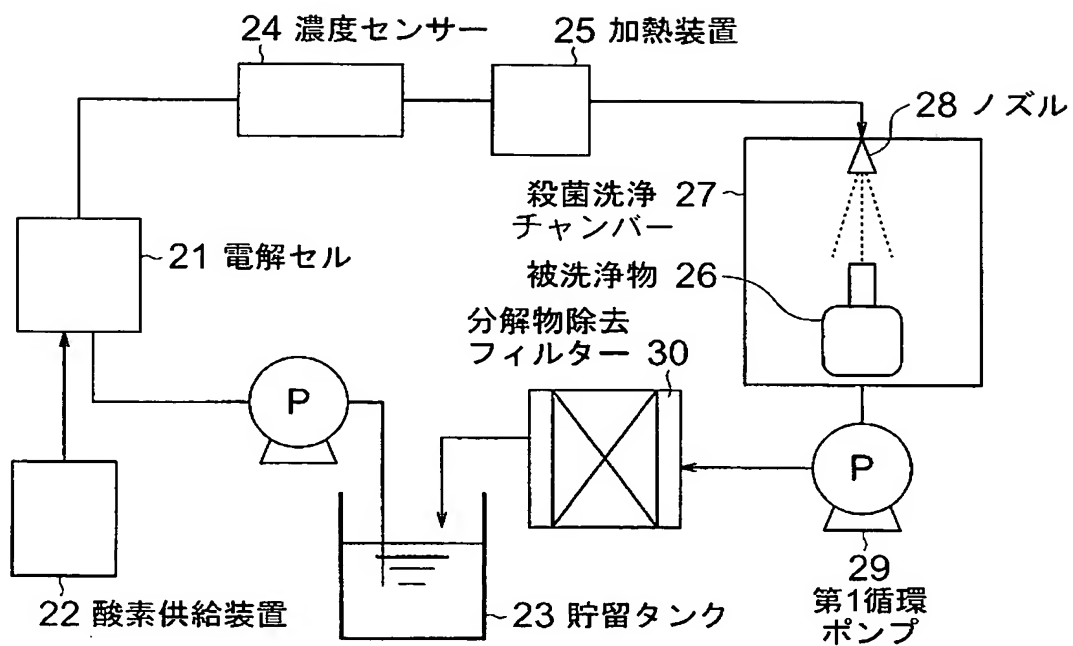
42 酸素ガス陰極

43 隔膜

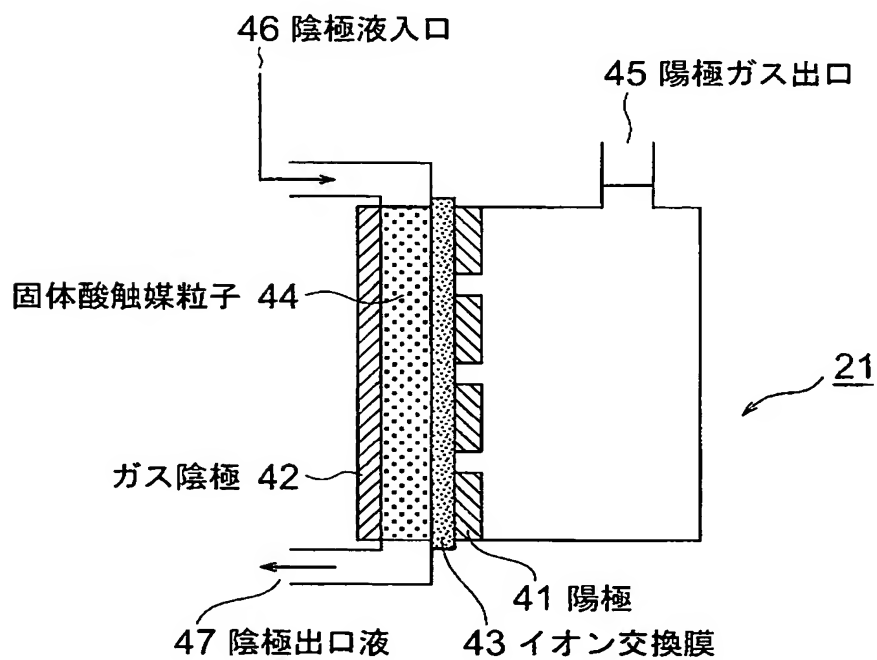
44 固体酸触媒粒子

【書類名】 図面

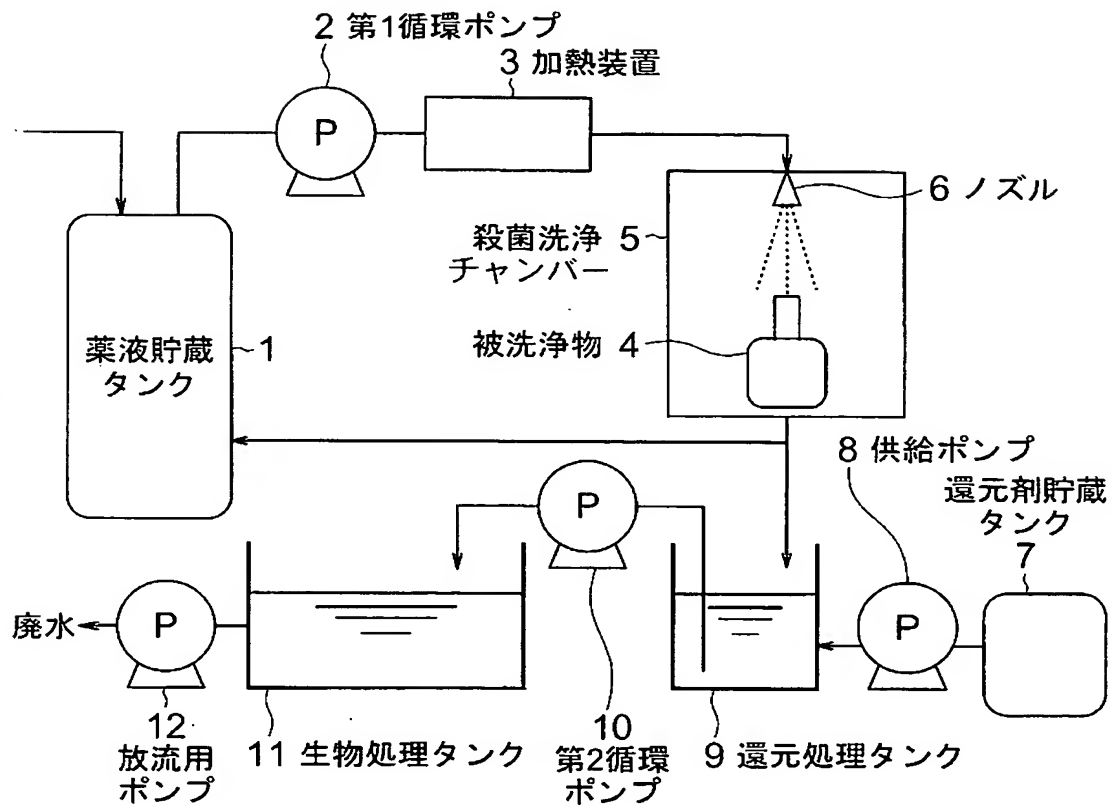
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 簡便かつ経済的に過酢酸を電解合成し、かつ得られた過酢酸の水溶液を使用して清涼飲料の容器等の殺菌洗浄を行う。

【解決手段】 酢酸及び／又は酢酸塩と酸素含有ガスを原料として過酢酸を固体酸触媒を使用して電解セル21で電解合成し、得られる過炭酸水溶液を使用して被洗浄物26の殺菌洗浄を行う。過酢酸が安価かつ簡便に得られ、この過酢酸を使用する被洗浄物の殺菌洗浄も効率的に行える。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 9 5 5 0 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 9 0 0 1 4 5 7 9]

1. 変更年月日 1 9 9 4 年 9 月 2 9 日

[変更理由] 住所変更

住 所 神奈川県藤沢市遠藤 2 0 2 3 番 1 5

氏 名 ペルメレック電極株式会社

特願 2003-095501

出願人履歴情報

識別番号

[899000013]

1. 変更年月日

1999年 9月17日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都目黒区大岡山2-12-1

氏 名

財団法人理工学振興会